

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-238479

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl.⁵

B23K 35/26

C22C 13/00

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

310 A 9043-4E

審査請求 未請求 発明の数5 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平6-44685

(22)出願日 平成6年(1994)2月21日

(31)優先権主張番号 020508

(32)優先日 1993年2月22日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390035493

アメリカン テレフォン アンド テレグ
ラフ カムパニー

AMERICAN TELEPHONE
AND TELEGRAPH COMPA
NY

アメリカ合衆国 10013-2412 ニューヨ
ーク ニューヨーク アヴェニュー オブ
ジ アメリカズ 32

(74)代理人 弁理士 三俣 弘文

最終頁に続く

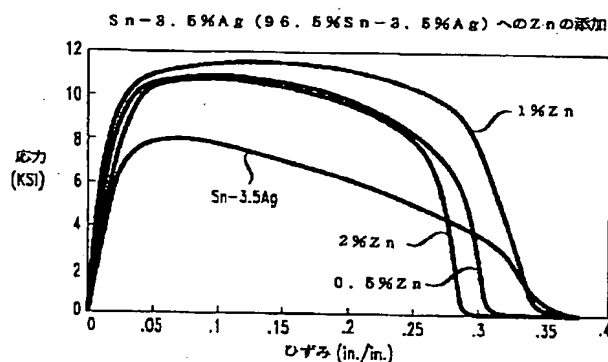
(54)【発明の名称】 無鉛ハンダ材料

(57)【要約】

【目的】 従来のSn-Agハンダ材料の優れる特性を維持しながら、機械的強度及びクリープ抵抗を改善するSn-Ag系のハンダ材料が望まれている。

【構成】 我々は、ZnをSn-Ag合金に添加することによりハンダ材料の機械的特性が改善されることを発見した。そのため、本発明は、錫-銀-亜鉛(Sn-Ag-Zn)系の無鉛ハンダ材料に関する。この無鉛ハンダ材料の成分は、少なくとも50重量%(一般的に少なくとも80重量%)のSnと、0.1-10重量%

(0.1-10は、0.1以上10以下を意味する)のAgと、有効な量のZnを含む。これにより、無Znハンダ材料に比べて少なくとも10%、引っ張り強度(UTS)及び/またはオフセット降伏強度(YS)を上げることができる。典型的な実施例として、その組成は1%のZn、3.5%のAgと95.5%のSnである。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.2以上6.0以下の重量%のZnと1以上6以下の重量%のAgと、残りがSnからなることを特徴とする無鉛ハンダ材料。

【請求項2】 0.5以上3以下の重量%のZnと、2以上5以下の重量%のAgと、残りがSnからなることを特徴とする請求項1の材料。

【請求項3】 1重量%のZnと、3.5重量%のAgと、残りがSnからなることを特徴とする請求項1の材料。

【請求項4】 0.2以上6.0以下の重量%のZnと、

1.0以上6.0以下の重量%のAgと、0.2以上6.0以下の重量%のInと、残りがSnからなることを特徴とする無鉛ハンダ材料。

【請求項5】 0.2以上6.0以下の重量%のZnと、

1.0以上6.0以下の重量%のAgと、0.2以上6.0以下の重量%のInと、0.2以上6.0以下の重量%のBiと、残りがSnからなることを特徴とする無鉛ハンダ材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、無鉛ハンダ材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ハンダボンディングは、多くの工業技術、例えば半導体装置製造に不可欠なプロセスである。現在最も広く使われるハンダ材料はおそらくPb-Sn共晶合金であろう。しかし、鉛(Pb)の毒性のため、無鉛ハンダ材料の発見は現在重要な課題である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 錫-銀(Sn-Ag)共晶合金が公知の無鉛ハンダ材料である(W. B. Hampshire, Electronic Materials Handbook Vol.1, Packaging, ASM International, Metals Park, OH, 1989, p.633を参照のこと)。このハンダ材料は、幾つかの優れた特性、例えば、高い延性を有する。しかし、この合金にも例えば、高次元安定性が要求される応用に十分なクリープ抵抗を持っていないなどの欠点がある。マイクロエレクトロニクス製品の製造歩留まり及び寿命はこのハンダ接点の機械的完全性に依存する。断線は最も重要な問題であるが、機械的クリープによるレーザーチップの不整合により、光システムの情報損失になることも問題である。そのため、従来のSn-Agハンダ材料の優れた特性を維持しながら、機械的強度及びクリープ抵抗を改善するSn-Ag系のハンダ材料が望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 我々は、ZnをSn-Ag合金に添加することによりハンダ材料の機械的特性が

2

改善されることを発見した。そのため、本発明は、錫-銀-亜鉛(Sn-Ag-Zn)系の無鉛ハンダ材料に関する。この無鉛ハンダ材料の成分は、少なくとも50重量% (一般的に少なくとも80重量%) のSnと、0.1-10重量% (0.1-10は、0.1以上10以下を意味する) のAgと、有効な量のZnを含む。これにより、無Znハンダ材料に比べて少なくとも10%、引っ張り強度(UTS)及び/またはオフセット降伏強度(YS)を上げることができる。典型的な実施例として、その組成は1%のZn、3.5%のAgと95.5%のSnである。

【0005】 ZnをSn-Agの2元合金に添加することにより、極めて微細な析出物を有する均一、且つ精緻なマイクロ組織を得ることができる。これにより、機械的強度が顕著に改善され、且つ同様成分の無Zn合金に比べて同様なレベルの延性を保持することができる。または、Znの添加により、一般的には固化した合金の表面の滑らかさを改善できる。添加されたZnは、一般的に耐食性のAg₃Snの析出物と結合して、ハンダの耐食性を増加させる。

【0006】

【実施例】 本発明は、Sn-Ag-Zn系の無鉛ハンダ合金に関する。このハンダ合金は2元のSn-Ag合金よりマイクロ組織及び機械的特性(強度を含む)が大きく改善された。この合金の改善された強度は、亜鉛(Zn)の添加に起因し、Znが均一な凝固組織及びハンダ合金内の金属間析出の微細化に有益であると考えられる。

【0007】 従来では、Znは耐食性に極めて悪いため、ハンダ合金の添加物として避けられている(W. B. Hampshire, Electronic Materials Handbook Vol.1, Packaging, ASM International, Metals Park, OH, 1989, p.639を参照のこと)。予測とは逆に、ZnをSn-Ag系の合金に添加することは、腐食に対する感受性の顕著な増加には至らなかった。この予想外の結果は、添加したZnが金属間相の耐食性の要素、例えばAgと結合したことに起因すると考えられる。

【0008】 一般的には、微小な析出物が微細的で均一的にマトリックス相に分散するハンダ合金は優れた機械的強度を有する。しかし、拡散、特に高温での拡散は、Pb-Snハンダ材料中の析出物を粗大化する。この生成された数少ない、粗大な析出物により、ハンダ材料の機械的強度は低下する。その理由は、粗大化された機械的に軟かい領域に沿ってクラックが成長するからである。

【0009】 周知のように、SnにおけるAgの固溶限は、無制限である。そのためSn-3.5% (重量) Ag共晶合金(3.5% Agと残りがSnからなる合金)におけるすべてのAgは、Ag₃Snの金属間相粒子として存在する。また、Sn-3.5% Ag合金は、析出

物の粗大化に対して共晶Pb-Sn合金より遥かに安定している。これは、固相のSnの中においてAg原子の拡散が困難であるからである。しかし、共晶Sn-Ag合金における金属間相の粒子は、一般的に粗雑であるため、本発明のハンダ材料と比べて強度が低い。

【0010】我々は、ZnをSn-Ag合金に添加することにより、機械的強度と耐クリープ特性が改善されるとともに、その延性も下がらず、且つ耐食性も下がらないことを発見した。Znの添加によって得られた有益な点は、マイクロ組織の変化（一般的により多く、且つ小さな析出物の粒子）と、析出物の粒子へのZnの混入に起因すると考えられる。

【0011】Sn-Ag-Zn含有の合金の望ましい組成は、Agは、0.1-10%の範囲内で、好ましくは、1-6%で、さらに好ましくは、2-5%であり、Znは、0.1-10%で、好ましくは、0.2-6%で、さらに好ましくは、0.5-3%であり、残りは主成分のSnである。これらのパーセントはすべて重量パーセント（wt%）である。以下では%は、特に断らない限り、重量（wt）%を意味する。

【0012】また、本発明の合金は、Bi、またはIn、およびその両方を含有してもよい。これらの添加物の好ましい量は、Biは、0.2-10%で、好ましくは、0.5-6%範囲内で、Inは、0.2-10%で、好ましくは、0.5-6%である。BiまたはInを添加することにより、溶融点が下がる。さらに本発明の合金には、CuまたはAuを含むことも可能である。これらの金属を添加することは溶融点を上昇させたり、ハンダ接合されるべき表面の濡れ性（wetting behavior）を改善するためである。これらの金属の好ましい添加量は、Cuは、0.2-10%で、好ましくは、0.5-6%であり、Auは、0.2-10%、好ましくは、0.5-6%の範囲内である。他の金属を少量添加することは様々な理由でありうる。

【0013】本発明の合金は様々な公知な方法で形成される。例えば、金属の混合物を溶融すること、あるいは部分的に合金化金属を溶融すること、好ましくは、不活性雰囲気中で溶融することである。本発明の合金は、電気化学プロセスによりフィルム状堆積しながら用意することができる。例えば、電気メッキ、無電解メッキと、エレクトロフォレシスと、CVDやPVD、あるいは蒸着、あるいはスパッタリングのような化学的方法である。

【0014】本発明のハンダ材料は、適当な方法により様々な形状にすることができる。例えば、ワイヤ、リボン、棒、ブリフォーム、ハンダ粉末を含むハンダペーストあるいはハンダクリーム、適当なフラックス材料、あるいは他の化学成分の形態である。本発明のハンダ材料は、従来の方法によりレーザハンダ接合を含む物品の製造に用いられる。例えば、超音波、ディップハンダ、リ

フローハンダ、あるいは堆積ハンダペースト、あるいはパターン化ハンド層の形態である。

【0015】実験例1

Sn-3.5%Ag（3.5%Agと残りがSnの2元合金、99.9999%の純度）から用意された。この合金を内径が14mmでアルゴン雰囲気中水晶製チューブ内で溶融される。このようにして得られたインゴットを3.7mmの直径に形取りし、アルゴン雰囲気中で300℃で5分間、4mm直径の水晶製チューブ内で再溶融し、その後、室温まで冷却した。このようにして得られたロッドをその後機械加工して、0.5インチ（12.5mm）のゲージ長さで0.120インチ（2.94mm）のゲージ直径の引っ張り強度試験用の試験片を形成した。室温における引っ張り試験は、3.33×10⁻³/秒のひずみ速度で行われた。この合金の0.2%オフセット降伏強度（YS）は、約7500psi（540Kg/cm²）で、引っ張り強度（UTS）は約8000psi（576Kg/cm²）で、その伸び量は約37%である。この合金の溶融温度は約221℃であった。

【0016】実験例2

Sn-3.5%Ag-1.0%Zn（3.5%Agと1.0%Znと残りがSnの3元合金である）は、引っ張り試験用の試験片を用意し、実験例1と同様な方法により試験した。その結果は、YSは約10000psi（720Kg/cm²）で、UTSは約12000psi（864Kg/cm²）で、伸び量は約35%で、この合金の溶融点は約215℃であった。

【0017】実験例3

91.5%Sn-3.5%Ag-1%Zn-4%Biの合金を用意し、実験例1と同様な方法で試験をした。その機械的特性は、YSは約9500psi（684Kg/cm²）で、UTSが約11500psi（108Kg/cm²）で、最大伸び量が約41%で、溶融点は約205℃であった。

【0018】実験例4

87.5%Sn-3.5%Ag-1%Zn-8%Biの組成の合金を用意し、実験例1と同様な方法で試験した。その溶融点は約198℃であった。

【0019】実験例5

91.5%Sn-3.5%Ag-1%Zn-4%Inの組成の合金を用意し、実験例1と同様な方法で試験した。その溶融点は約205℃であった。

【0020】実験例6

87.5%Sn-3.5%Ag-1%Zn-4%Bi-4%Inの組成の合金を用意し、実験例1と同様な方法で試験した。その溶融点は、約197℃であった。

【0021】YSとUTSと伸び試験を次の種類の合金について行った。第1のハンダ合金96.5%Sn-3.5%Ag、第2のハンダ合金が96%Sn-3.5

%Ag-0.5%Zn、第3のハンダ合金が95.5%Sn-3.5%Ag-1%Zn、第4のハンダ合金が94.5%Sn-3.5%Ag-2%Znである。4種類のハンダ合金に関する室温における引っ張り応力・ひずみカーブを図1に示す。すべての3種類の三元合金(0.5%Zn、1.0%Zn、2.0%Zn)は0.2%オフセット伸び応力と伸び強度が相当改良されたことが図2から分かる。最も改良された強度のものは、1%Znを含むハンダ合金の場合で、二元の96.5%Sn-3.5%Znのハンダ合金のそれよりも約48%改善されている。これらのデータが示すには、ほんの僅かなZnの添加も機械的強度が相当改善される(例えば、0.1%Znの添加に対し、10%の改善)。本発明のハンダ材料の延性は、破壊までの伸びで測定すると、96.5%Sn-3.5%Agの二元合金のそれに比較して、引っ張り強度は相当改善されている。

【0022】電子顕微鏡走査では、96.5%Sn-3.5%Agの二元合金(Znなし)とZnを含有する合金の間では、微細構造に差がある。図3-6を見ると、これらの顕微鏡写真の暗いコントラストは、暗い部分はSn相で、明るい部分はAg₃Sn型の金属間相である。この96.5%Sn-3.5%Agの二元合金(図3と4)は比較的不均一の固体状微細構造を示す。図3において、大きな黒い粒子はSnデンドライツ(dendrites)で、この合金の20-30%の体積部分を占める。

【0023】95.5%Sn-3.5%Ag-1%Zn合金は全く異なった微細構造を有する。図5、6に示すように、この微細構造はほぼ均一で、細かく分散した小(約3μm直径)の凝結粒子(Ag₃Sn)を有する。EDXA(エネルギー分散型x線解析 energy dispersive x-ray analysis)の検知の限界内では、Znは凝結相内に幅広く分散している。このようにして、ZnはAg₃Sn型の凝結粒子状でspheroidizingとrefiningの両方を有する。この極めて微細の均一な二相構造が機械的特性の改良に寄与すると考えられる。

【0024】Znを含有ハンダ合金の差走査熱量計(differential scanning calorimetry)によれば、96.5%Sn-3.5%Agの共晶合金の溶融点である221℃に比較して、溶融点は幾分下がる。0.5%Zn、1%Zn、2%Znを含有する共晶合金の溶融点は、96.5%Sn-3.5%Agのそれよりも、1-2℃、4℃、4℃とそれぞれ下がる。これらの溶融点下がるのがPb-Snハンダを直接置換する(その溶融点は40PB-60Snの共晶合金に対し、183℃を考慮すると好ましいことである)。高溶融点は高い雰囲気温度の場合に好ましい。さらに、別の金属を添加すると、

Sn-Ag-Zn合金の溶融点を実験例4-6に示すように調整することもできる。

【0025】固化2元Sn-Agハンダ合金の表面の特徴は、凹凸が多く、大きな針状のAg₃Sn凝結粒子によって、好ましくない。Zn含有合金のこの微細構造の緻細さにより表面粗さの問題を解決することもできる。Zn含有合金の滑らかさはSn-Ag合金に比較すると飛躍的に改良されている。

【0026】高温繰り返しを行うと、熟疲労及び/または機械的なクリープがより多く発生する。高温で拡散を強めると、微細構造の粗さ、粗雑さがより多く表れる。異なる材料の微細構造の粗さの領域は、疲労破壊及びクリープ破壊が発生しやすいので、ハンダ接合点の信頼性を回復する1つの方法は、緊密で均一な微細構造を生成し、安定化することである。本発明ではSn-Ag合金にZnを添加することによって、これが達成できた。

【0027】図7は従来の二元合金と本発明の三元合金との圧縮クリープ変形の差を125℃以下で、1000psi(720Kg/cm²)1ksi)圧力の条件下で表したものである。図から明かなようにZnを添加すると、耐クリープ特性を劇的に増加させる。少量のZnの添加(例えば、0.1%)で際も、耐クリープ特性を少なくとも20%改善させる。

【0028】従来の成分にZnを添加することは、固体溶液及び/または界面に金属間化合物を形成することにより、ハンダの濡れ性(wetting)及びCu、ZnまたはAl含有表面に対する接着性を改良する。

【0029】

【発明の効果】以上に述べたごとく、本発明のハンダ材料は、従来のものに比較して、機械的特性、耐クリープ特性が改善されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】Znの添加によるSn-3.5wt%のハンダの延性へ影響を表す図で、1KSI(ksi)は72Kg/cm²の関係にある。図2についても同様である。

【図2】Sn-Ag-Zn合金の機械的特性とZn含有量との関係を表す図。

【図3】従来技術によるSn-3.5%Ag合金の顕微鏡写真を示す図。

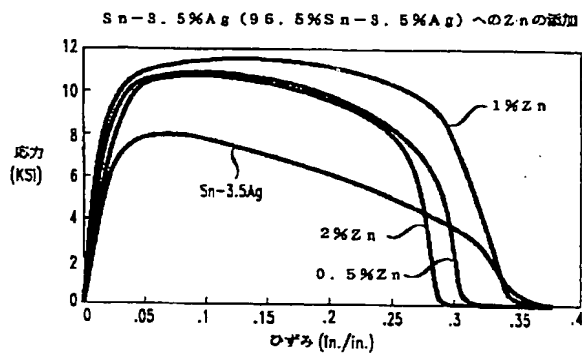
【図4】従来技術によるSn-3.5%Ag合金の顕微鏡写真を示す図。

【図5】Sn-3.5%Ag-1%Zn合金のサンプルの顕微鏡写真を示す図。

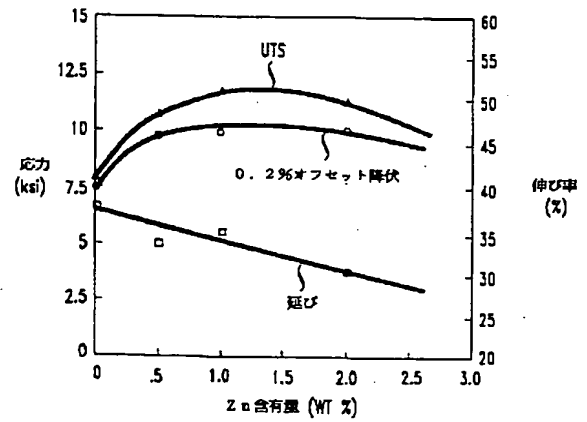
【図6】Sn-3.5%Ag-1%Zn合金のサンプルの顕微鏡写真を示す図。

【図7】Sn-3.5%Ag合金とSn-3.5%Ag-1%Zn合金とのクリープ変形の比較。

【図1】



【図2】



【図3】



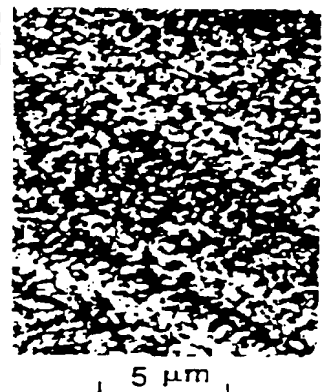
【図4】



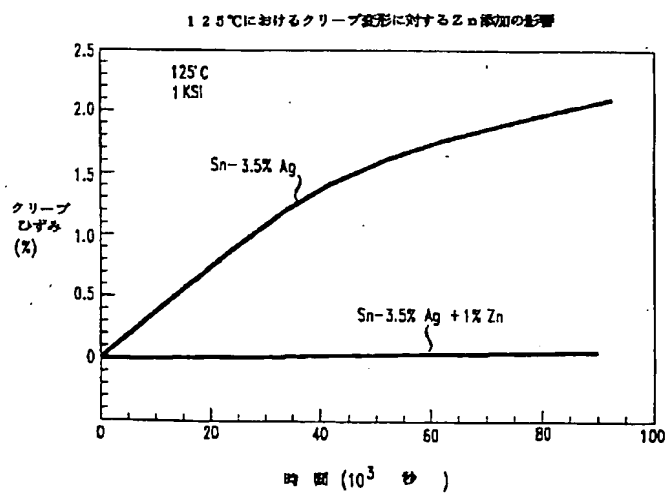
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 サンゴ ジン
アメリカ合衆国、07946 ニュージャージ
ー、ミリングトン、スカイライン ドライ
ブ 145

(72)発明者 マーク トーマス マッコーマック
アメリカ合衆国、07901 ニュージャージ
ー、サミット、ニュー イングランド ア
ベニュー 96